

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-154821

(43)Date of publication of application : 28.05.2002

(51)Int.Cl.

C01B 39/22

B01D 53/02

B01J 20/18

B01J 20/30

(21)Application number : 2001-252478

(71)Applicant : BOC GROUP INC:THE

(22)Date of filing : 23.08.2001

(72)Inventor : OJO ADEOLA F
FITCH FRANK R
BULOW MARTIN

(30)Priority

Priority number : 2000 648982 Priority date : 28.08.2000 Priority country : US

(54) APPARATUS AND METHOD FOR PURIFYING GAS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To decrease the impurity levels of nitrogen oxides and low molecular weight hydrocarbons by purifying air supplied to a cryogenic air separation apparatus.

SOLUTION: The nitrogen oxides and the low molecular weight hydrocarbons are removed from air by a temperature swing adsorption process using a combined zeolite adsorbent containing both zeolite-A and zeolite X as an adsorbent. This combined zeolite product is manufactured by forming a mixture of an agglomerate formed between silica and sodium zeolite having the Si/Al atomic ratio ranging ≥ 0.9 to < 1.2 with water soluble sodium aluminate, keeping the mixture at a temperature ranging 25-100° C for a time enough to convert at least 50% of silica to zeolite A and ion-exchanging the resultant zeolite A- containing product at least partially with a 2-valent cation.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-154821
(P2002-154821A)

(43) 公開日 平成14年5月28日 (2002.5.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 1 B 39/22		C 0 1 B 39/22	4 D 0 1 2
B 0 1 D 53/02		B 0 1 D 53/02	Z 4 G 0 6 6
B 0 1 J 20/18		B 0 1 J 20/18	D 4 G 0 7 3
20/30		20/30	

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-252478 (P2001-252478)
(22) 出願日 平成13年8月23日 (2001.8.23)
(31) 優先権主張番号 09/648982
(32) 優先日 平成12年8月28日 (2000.8.28)
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 591051184
ザ・ビーオーシー・グループ・インコーポ
レーテッド
THE BOC GROUP INCOR
PORATED
アメリカ合衆国ニュージャージー州07974,
ニュー・プロヴィデンス, マーレイ・ヒ
ル, マウンテン・アベニュー 575
(74) 代理人 100089705
弁理士 社本 一夫 (外5名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスの浄化装置および浄化方法

(57) 【要約】

【課題】 極低温空気分離装置に供給する空気を浄化し
て、窒素酸化物及び低分子量炭化水素の不純物レベルを
低下させる。

【解決手段】 吸着剤としてゼオライトAとゼオライト
Xの両方を含有する複合ゼオライト吸着剤を使用する温
度変動吸着プロセスで空気を処理することにより窒素酸
化物と低分子量炭化水素を空気から除去する。この複合
ゼオライト生成物は、シリカと0.9以上で1.2未満
の範囲のSi/Al原子比を有するナトリウムゼオライ
トとの凝集物及び水溶性ナトリウムアルミン酸塩の混合
物を形成し；混合物を25～100℃の範囲の温度にシ
リカの少なくとも50%をゼオライトAに転化するのに
十分な時間維持し；そしてゼオライトA含有生成物を二
価の陽イオンと少なくとも部分的に交換することにより
製造される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 供給原料の空気の入出口及び浄化された空気の出出口を有する容器、

(b) 前記容器内に位置して前記空気入口に隣接する水蒸気選択性の吸着剤、及び (c) 少なくとも 1 種の窒素酸化物及び少なくとも 1 種の低分子炭化水素に対し選択性があり、前記容器内において前記水蒸気選択性の吸着剤と前記浄化された空気出口との間に位置する複合ゼオライト吸着剤、を含む装置であって、前記複合ゼオライト吸着剤は約 5 ～ 約 95 重量%のゼオ

ライト A 及び約 95 ～ 約 5 重量%のゼオライト X を含み、また前記ゼオライト A の交換できる陽イオンの少なくとも一部及び前記ゼオライト X の交換できる陽イオンの少なくとも一部は二価の陽イオンである、装置。

【請求項 2】 前記複合ゼオライト吸着剤はゼオライト A 又はゼオライト X の少なくとも 1 つ及びシリカ、粘土、アルミナ又はこれらの組合せを含む不活性結合剤を含む凝集物を、前記不活性結合剤の少なくとも一部を別のゼオライト A 又はゼオライト X に転化させる試薬と、

接触させる工程を含む方法によって製造される、請求項 1 記載の装置。

【請求項 3】 前記複合ゼオライト吸着剤はゼオライト X 及びシリカ、粘土、アルミナ又はこれらの組合せを含む不活性結合剤を含む凝集物を、前記不活性結合剤の少なくとも一部をゼオライト A に転化させる試薬と、接触させる工程を含む方法によって製造される、請求項 2 記載の装置。

【請求項 4】 前記不活性結合剤の少なくとも 95% がゼオライト A に転化される、請求項 3 記載の装置。

【請求項 5】 前記不活性結合剤はシリカを含み、また試薬はアルミン酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム又はこれらの混合物を含む、請求項 3 記載の装置。

【請求項 6】 前記不活性結合剤は粘土を含み、また試薬は水酸化ナトリウム、水酸化カリウム又はこれらの混合物を含む、請求項 3 記載の装置。

【請求項 7】 前記不活性結合剤はアルミナを含み、また試薬はケイ酸ナトリウム及び水酸化ナトリウム、水酸化カリウム又はこれらの混合物を含む、請求項 3 記載の装置。

【請求項 8】 前記ゼオライト A の交換できる陽イオンの約 50 ～ 約 100% 及び前記ゼオライト X の交換できる陽イオンの約 50 ～ 約 100% はカルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛、銅、カドミウム、コバルト、マンガン、鉄、ニッケル又はこれらの混合物を含む、請求項 3 記載の装置。

【請求項 9】 前記ゼオライト X の少なくとも約 50% は約 0.9 以上で約 1.15 未満の範囲の Si/Al 原子比を有する、請求項 8 記載の装置。

【請求項 10】 前記複合ゼオライト吸着剤は約 20 ～

約 50 重量%のゼオライト A 及び約 80 ～ 約 50 重量%のゼオライト X を含む、請求項 9 記載の装置。

【請求項 11】 前記複合ゼオライト吸着剤は、

(a) シリカ及びゼオライト X を含む凝集物 (1) 及び水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、又はこれらの混合物を含む水性アルカリアルミン酸塩溶液 (2) を含む混合物を形成する工程であって、前記ゼオライト X はナトリウムイオン又はナトリウムとカリウムの両方のイオンを含み、また約 0.9 以上で約 1.25 未満の範囲の Si/Al 原子比を有する前記工程、

(b) 前記混合物を約 25 ～ 約 100℃ の範囲の温度に前記シリカの少なくとも 50% をゼオライト A に転化するのに十分な時間維持する工程、及び

(c) 工程 (b) の生成物を二価の陽イオンと少なくとも部分的に交換する工程、を含む方法によって調製される、請求項 3 記載の装置。

【請求項 12】 前記凝集物は更にゼオライト A を含む、請求項 11 記載の装置。

【請求項 13】 工程 (b) の終了時に、前記シリカの少なくとも約 95% がゼオライト A に転化される、請求項 11 記載の装置。

【請求項 14】 前記二価の陽イオンはカルシウムイオンを含む、請求項 11 記載の装置。

【請求項 15】 前記ゼオライト X は約 1.1 未満の Si/Al 原子比を有する、請求項 14 記載の装置。

【請求項 16】 前記方法は工程 (b) の少なくとも一部を通じて前記混合物を約 70 ～ 約 90℃ の範囲の温度に維持することを含む、請求項 11 記載の装置。

【請求項 17】 工程 (c) の終了時に、前記複合ゼオライト吸着剤の前記ゼオライト A の交換できる陽イオンの少なくとも約 95% 及び前記ゼオライト X の交換できる陽イオンの少なくとも約 95% がカルシウムイオンである、請求項 14 記載の装置。

【請求項 18】 ガスを浄化する方法であって、複合ゼオライト吸着剤を用いて吸着工程と吸着剤再生工程を含む周期的な吸着処理を前記ガスに実施することにより前記ガスから少なくとも 1 種の窒素酸化物と少なくとも 1 種の低分子炭化水素を除去する工程を含み、前記複合ゼオライト吸着剤は約 5 ～ 約 95 重量%のゼオライト A 及び約 95 ～ 約 5 重量%のゼオライト X を含み、そして前記ゼオライト A の交換できる陽イオンの少なくとも一部及び前記ゼオライト X の交換できる陽イオンの少なくとも一部は二価の陽イオンである、前記ガスの浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はガスの浄化、特に、空気中の窒素酸化物及び低分子炭化水素の不純物レベルを低下させることに関する。詳細には、本発明は空気をタイプ A の結晶ユニット及びタイプ X の結晶ユニット

の両方を含有する結合剤のないゼオライト複合材料と接触させることにより、空気から窒素酸化物及び $C_2 - C_5$ 炭化水素ガスを同時に除去することに関する。

【0002】

【従来の技術】極低温空気分離装置（ASU）において、大気は極低温で液化され、次いで主成分の窒素、酸素及びアルゴンに分別蒸留される。水蒸気及び二酸化炭素は空気が液化する温度より高い温度で凍るため、これらの化合物は空気をその液化温度に冷やすのに使用される熱交換器中の氷及び凍った二酸化炭素の蓄積によりASU装置を詰らせることを回避するために、空気をASU装置に導入する前に大気中から除去しなければならない。ASU装置はASU供給空気から水蒸気及び二酸化炭素を除去するために空気予備浄化装置（PPU）を通常備えている。近代的なASU装置では、前記PPUは空気から水蒸気及び／又は二酸化炭素を選択的に吸着する吸着剤物質の1又はそれ以上の層を有する。このようなPPUは一般に圧力変動吸着（PSA）サイクル又は温度変動吸着（TSA）サイクルに基づいて運転される。空気中から水分を除去するのに適する吸着剤は活性アルミナ、シリカゲル及びナトリウムゼオライトXを含み、また空気中から二酸化炭素を除去するのに一般に使用される吸着剤はタイプXのゼオライトを含む。

【0003】また大気は少量の窒素酸化物及び低分子量炭化水素を含有する。大気中におけるこれらの不純物の濃度は空気中の水蒸気及び二酸化炭素の濃度よりも低いため、空気中にこれらが存在しても極低温空気分離の運転に問題を生じるとは考えられない。しかしながら、最近では、世界で稼動する石油精製及び化学製造工場の数と規模が増大しているため、大気中の窒素酸化物とガス状炭化水素の濃度は着実に増大している。更に、空気中のこれらの不純物のいくつかの濃度の増加は大気中におけるこれらの寿命が極めて長いため、加速している。窒素酸化物（ N_2O ）の“寿命”は、例えば、大気中において150年と長い。純度がより高い空気分離生成物の需要が増大しているため、またASU装置に置ける爆発の発生と火災の危険を回避するために、ASUに供給される空気から窒素酸化物及び炭化水素不純物を除去することは極めて望ましいか又は必要であると考えられる。

【0004】残念ながら、上述の吸着剤は、特に水分と二酸化炭素の存在下において窒素酸化物と炭化水素に対してほとんど又は全く選択性を持たない。従って、前記吸着剤は空気からこれらの不純物を効果的に除去できない。更に、ある種の吸着剤は空気から特定の低分子量炭化水素を選択的に除去し、また別の吸着剤は空気から窒素酸化物と他の低分子量炭化水素を優先的に吸着するが、単一の吸着剤で窒素酸化物と全ての普通の低分子量炭化水素の両方を空気から効果的に除去できるものは知られていない。例えば、陽イオン交換されたゼオライト

AのようなタイプAゼオライト及び特にカルシウムゼオライトAは、空気から一部の炭化水素を選択的に除去するが、しかしこれらは窒素酸化物を優先的に吸着しない。他方では、カルシウムXゼオライトのような二価の陽イオン交換されたタイプXゼオライトは空気から窒素酸化物を容易に吸着するが、空気から全ての炭化水素を除去できない。

【0005】一般に実施されている吸着技術を用いて、大気から実質的に全ての低分子量炭化水素と窒素酸化物を除去する空気浄化装置を望む場合には、浄化装置内に複数の吸着剤層を備えることが必要であることが、上述の説明から理解できる。また空気から水蒸気と二酸化炭素を除去することが望まれる場合には、装置内に水蒸気を除去する吸着剤層と二酸化炭素を除去する吸着剤層を更に備えることが必要であろう。

【0006】種々のタイプX及びタイプAのゼオライトを製造する結晶化技術は特許及び技術文献に記述されている。これらの方法の典型的なものは米国特許のNo. 2, 882, 243、No. 2, 882, 244、No. 4, 173, 622、No. 4, 303, 629、No. 4, 443, 422、東ドイツ特許43, 221及び英国特許No. 1, 580, 928及びTatic, M.等の“ゼオライト：合成、構造、技術及び用途”、表面科学及び触媒の研究、24巻、129～136頁（1985）に記載されているものである。

【0007】アルカリ又はアルカリ土類イオン交換されたゼオライトA-ゼオライトX複合材料を製造する方法は米国特許のNo. 4, 913, 850、No. 5, 075, 084、No. 5, 908, 823及びNo. 5, 962, 358に開示されている。米国特許のNo. 5, 908, 823はゼオライトA及びゼオライトXの両方を含有する複合ゼオライト組成物の直接合成を開示し、また米国特許のNo. 4, 913, 850、No. 5, 075, 084、及びNo. 5, 962, 358はゼオライトX又は混合されたゼオライトX-ゼオライト-タイプAの組成物を SiO_2 結合剤で凝集し、そしてアルミン酸ナトリウムと接触させることにより前記結合剤をゼオライトタイプAに転化することを開示する。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】ASU内に導入する前に大気から上述の不純物の全てを除去するより効率的で安価な方法と装置を開発する努力が常に探求されている。本発明はこの目的を達成する方法とPPU装置を提供する。

【0009】

【課題を解決するための手段】第1の広い態様によれば、本発明は、（a）供給原料の空気の入口及び浄化された空気の出口を有する容器、（b）前記容器内に位置して前記空気入口に隣接する水蒸気選択性の吸着剤、及

び(c)少なくとも1種の窒素酸化物及び少なくとも1種の低分子量炭化水素に対し選択性があり、前記容器内において前記水蒸気選択性の吸着剤と前記浄化された空気出口との間に位置する複合ゼオライト吸着剤、を含む装置であって、前記複合ゼオライト吸着剤は約5～約95重量%のゼオライトA及び約95～約5重量%のゼオライトXを含み、また前記ゼオライトAの交換できる陽イオンの少なくとも一部及び前記ゼオライトXの交換できる陽イオンの少なくとも一部は二価の陽イオンである。

【0010】本発明の装置の態様の好ましい特徴において、前記複合ゼオライト吸着剤はゼオライトA又はゼオライトXの少なくとも1つ及びシリカ、粘土、アルミナ又はこれらの組合せを含む不活性結合剤を含む凝集物を、前記不活性結合剤の少なくとも一部を別のゼオライトA又はゼオライトXに転化させる試薬と、接触させる工程を含む方法によって製造される。

【0011】本発明の装置の態様のその他の好ましい特徴において、前記複合ゼオライト吸着剤はゼオライトX及びシリカ、粘土、アルミナ又はこれらの組合せを含む不活性結合剤を含む凝集物を、前記不活性結合剤の少なくとも一部をゼオライトAに転化させる試薬と、接触させる工程を含む方法によって製造される。より好ましい特徴において、前記不活性結合剤の少なくとも95%がゼオライトAに転化される。

【0012】前記装置の態様のその他の好ましい特徴において、前記不活性結合剤はシリカを含み、また試薬はアルミン酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム又はこれらの混合物を含む。その他の好ましい特徴において、前記不活性結合剤はシリカ・アルミナである。

【0013】前記装置の態様のその他の好ましい特徴において、前記不活性結合剤は粘土を含み、また試薬は水酸化ナトリウム、水酸化カリウム又はこれらの混合物を含む。更に好ましい特徴において、前記粘土はカオリン、メタカオリン、カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイト又はこれらの組合せを含む。最も好ましくは、前記粘土はカオリンである。

【0014】前記装置の態様のその他の好ましい特徴において、前記不活性結合剤はアルミナを含み、また試薬はケイ酸ナトリウム及び水酸化ナトリウム、水酸化カリウム又はこれらの混合物を含む。

【0015】前記装置の態様のその他の好ましい特徴において、前記ゼオライトAの交換できる陽イオンの約50～約100%及び前記ゼオライトXの交換できる陽イオンの約50～約100%はカルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛、銅、カドミウム、コバルト、マグネシウム、鉄、ニッケル又はこれらの混合物を含む。より好ましい特徴において、前記交換できる陽イオンはカルシウムイオンを含む。

【0016】前記装置の態様のその他の好ましい特徴において、前記ゼオライトXの少なくとも約50%は約0.9以上で約1.15未満の範囲のSi/Al原子比を有する。

【0017】前記装置の態様のその他の好ましい特徴において、前記複合ゼオライト吸着剤は約20～約50重量%のゼオライトA及び約80～約50重量%のゼオライトXを含む。

【0018】その他の好ましい特徴において、前記装置は前記容器内の前記水蒸気選択性の吸着剤と前記複合ゼオライト吸着剤との間に置かれた二酸化炭素選択性の吸着剤を更に含む。より好ましい特徴において、前記水蒸気選択性の吸着剤は活性アルミナ、シリカゲル、ゼオライトナトリウムX又はこれらの混合物を含み、そして前記二酸化炭素選択性の吸着剤はゼオライトXを含む。

【0019】好ましい態様では、前記複合ゼオライト吸着剤は、(a) シリカ及びゼオライトXを含む凝集物(1)及び水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、又はこれらの混合物を含む水性アルカリアルミン酸塩溶液

(2)を含む混合物を形成する工程であって、前記ゼオライトXはナトリウムイオン又はナトリウムとカリウムの両方のイオンを含み、また約0.9以上で約1.25未満の範囲のSi/Al原子比を有する前記工程、

(b) 前記混合物を約25～約100℃の範囲の温度に前記シリカの少なくとも50%をゼオライトAに転化するのに十分な時間維持する工程、及び(c) 工程

(b)の生成物を二価の陽イオンと少なくとも部分的に交換する工程を含む方法によって調製される。

【0020】この好ましい態様の一つの特徴として、前記凝集物は更にゼオライトAを含む。この好ましい態様の他の特徴として、工程(b)の終了時に、前記シリカの少なくとも約95%がゼオライトAに転化される。

【0021】この好ましい態様の他の特徴として、前記二価の陽イオンはカルシウムイオンを含む。この好ましい態様の他の特徴として、前記ゼオライトXは約1.1未満のSi/Al原子比を有する。

【0022】この好ましい態様の他の特徴として、前記方法は工程(b)の少なくとも一部を通じて前記混合物を約70～約90℃の範囲の温度に維持することを含む。この好ましい態様の他の特徴として、工程(c)の終了時に、前記複合ゼオライト吸着剤の前記ゼオライトAの交換できる陽イオンの少なくとも約95%及び前記ゼオライトXの交換できる陽イオンの少なくとも95%がカルシウムイオンである。

【0023】その他の広い態様によれば、本発明は、ガスの浄化方法であって、この方法は、複合ゼオライト吸着剤を用いて吸着工程と吸着剤再生工程を含む周期的な吸着処理を前記ガスに実施することにより前記ガスから少なくとも1種の窒素酸化物と少なくとも1種の低分子量炭化水素を除去する工程を含み、前記複合ゼオライト

吸着剤は約 5 ～ 約 95 重量%のゼオライト A 及び約 95 ～ 約 5 重量%のゼオライト X を含み、そして前記ゼオライト A の交換できる陽イオンの少なくとも一部及び前記ゼオライト X の交換できる陽イオンの少なくとも一部は二価の陽イオンである。

【0024】前記方法の態様の好ましい特徴において、複合ゼオライト吸着剤はゼオライト A 又はゼオライト X の少なくとも 1 つ及びシリカ、粘土、アルミナ又はこれらの組合せを含む不活性結合剤から成る凝集物を、前記不活性結合剤の少なくとも一部を別のゼオライト A 又はゼオライト X に転化させる試薬と、接触させる工程を含む方法によって製造される。

【0025】前記方法の態様の別の好ましい特徴において、複合ゼオライト吸着剤はゼオライト X 及びシリカ、粘土、アルミナ又はこれらの組合せを含む不活性結合剤を含む凝集物を、前記不活性結合剤の少なくとも一部をゼオライト A に転化させる試薬と、接触させる工程を含む方法によって製造される。より好ましい特徴では、前記不活性結合剤の少なくとも 95% がゼオライト A に転化される。

【0026】前記方法の態様の他の好ましい特徴では、不活性結合剤はシリカを含み、また試薬はアルミン酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム又はこれらの混合物を含む。

【0027】前記方法の態様の他の好ましい特徴では、凝集物はシリカ及びゼオライトナトリウム X を含む。前記方法の態様の他の好ましい特徴において、不活性結合剤はシリカ - アルミナである。

【0028】前記方法の態様のその他の好ましい特徴において、不活性結合剤は粘土を含み、また試薬は水酸化ナトリウム、水酸化カリウム又はこれらの混合物を含む。この態様の更に好ましい特徴において、粘土はカオリン、メタカオリン、カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロサイト又はこれらの組合せを含む。最も好ましくは、粘土はカオリンを含む。

【0029】前記方法の態様のその他の好ましい特徴において、不活性結合剤はアルミナを含み、また試薬はシリカ及び水酸化ナトリウム、水酸化カリウム又はこれらの混合物を含む。

【0030】前記方法の態様のその他の好ましい特徴において、ゼオライト A の交換できる陽イオンの約 50 ～ 約 100% 及びゼオライト X の交換できる陽イオンの約 50 ～ 約 100% はカルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛、銅、カドミウム、コバルト、マグネシウム、鉄、ニッケル又はこれらの混合物を含む。より好ましい特徴において、前記交換できる陽イオンはカルシウムイオンを含む。

【0031】前記方法の態様のその他の好ましい特徴において、ゼオライト X の少なくとも約 50% は約 0.9 以上で約 1.15 未満の範囲の $S i / A l$ 原子比を有す

る。前記方法の態様のその他の好ましい特徴において、複合ゼオライト吸着剤は約 20 ～ 約 50 重量%のゼオライト A 及び約 80 ～ 約 50 重量%のゼオライト X を含む。

【0032】好ましいガス浄化の態様において、複合ゼオライト吸着剤は、(a) シリカ及びゼオライト X を含む凝集物 (1) 及び水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、又はこれらの混合物を含む水性アルカリアルミン酸塩溶液 (2) を含む混合物を形成する工程であって、前記ゼオライト X はナトリウムイオン又はナトリウムとカリウムの両方のイオンを含み、また約 0.9 以上で約 1.25 未満の範囲の $S i / A l$ 原子比を有する前記工程、(b) 前記混合物を約 25 ～ 約 100℃ の範囲の温度に前記シリカの少なくとも 50% をゼオライト A に転化するのに十分な時間維持する工程、及び (c) 工程 (b) の生成物を二価の陽イオンと少なくとも部分的に交換する工程を含む方法によって製造される。

【0033】この好ましい態様の一つの特徴として、前記凝集物は更にゼオライト A を含む。この好ましい態様の他の特徴として、工程 (b) の終了時に、前記シリカの少なくとも約 95% がゼオライト A に転化される。

【0034】この好ましい態様の他の特徴において、前記方法は工程 (b) の少なくとも一部を通じて前記混合物を約 70 ～ 約 90℃ の範囲の温度に維持することを含む。この好ましい態様の他の特徴として、前記二価の陽イオンはカルシウムイオンを含む。

【0035】この好ましい態様の他の特徴において、工程 (c) の終了時に、前記複合ゼオライト吸着剤の前記ゼオライト A の交換できる陽イオンの少なくとも約 95% 及び前記ゼオライト X の交換できる陽イオンの少なくとも 95% がカルシウムイオンである。

【0036】この好ましい態様の他の特徴において、浄化されるガスは空気である。この好ましい態様の他の特徴において、ゼオライト X は約 1.1 未満の $S i / A l$ 原子比を有する。

【0037】この好ましい態様の他の特徴において、前記周期的な吸着処理は温度変動吸着である。この特徴の好ましい変形例において、前記吸着再生工程は約 150 ～ 約 280℃ の範囲の温度で実施される。

【0038】その他の特徴において、この好ましい態様は、前記浄化されるガスから前記少なくとも 1 種の窒素酸化物と前記少なくとも 1 種の低分子量炭化水素を除去する前に、前記ガスを活性アルミナ、シリカゲル、ゼオライトナトリウム X 又はこれらの混合物を含む水蒸気選択性の吸着剤に通すことにより前記ガスから水蒸気を除去することを更に含む。

【0039】その他の特徴において、この好ましい態様は、前記浄化されるガスから前記少なくとも 1 種の窒素酸化物と前記少なくとも 1 種の低分子量炭化水素を除去する前であるが、しかし前記ガスから水蒸気を除去した

後に、前記ガスをゼオライト X を含む吸着剤に接触させることにより前記ガスから二酸化炭素を除去することを更に含む。

【0040】この好ましい態様のその他の特徴において、前記少なくとも 1 種の低分子量炭化水素は C_4H_4 、 C_2 炭化水素、 C_3 炭化水素、 C_4 炭化水素、 C_5 炭化水素、又はこれらの混合物を含む。

【0041】この好ましい態様のその他の特徴において、前記少なくとも 1 種の窒素酸化物は亜窒素酸化物を含む。

【0042】

【発明の実施の形態】本発明で使用する窒素酸化物選択性及び低分子量炭化水素選択性の吸着剤は少なくとも部分的に二価の陽イオンで交換されたゼオライトタイプ A 結晶ユニット及び少なくとも部分的に二価の陽イオンで交換されたゼオライトタイプ X 結晶ユニットの両方を含有する複合材料である。前記の少なくとも部分的に二価の陽イオンで交換されたタイプ A ゼオライト結晶はエタン、エチレン、プロパン、 n -ブタン、等のような線状低分子量炭化水素の吸着に有効である。前記の少なくとも部分的に二価の陽イオンで交換されたタイプ X ゼオライト、特にカルシウムで交換されたタイプ X ゼオライトは窒素酸化物、特に亜窒素酸化物をガス流から吸着するのに極めて有効である。また二価の陽イオンで交換されたタイプ X ゼオライトは直鎖、枝分かれ、及び芳香族炭化水素のような寸法の大きい低分子量炭化水素をガス流から優先的に吸着する。本発明の目的のためには、低分子量炭化水素は 8 個までの炭素原子を有するものとして定義される。

【0043】適切な複合ゼオライト吸着剤はどのような方法でも製造できる。一つの方法はタイプ A 及びタイプ X のゼオライトの混合物を凝集させることを含む。この方法は本発明の譲受け人により同日に出願された米国特許出願 No. 09/648,984 に詳細に記述されている。その他の方法はナトリウムイオンを含有するか又はナトリウムイオンとカリウムイオンを含有するケイ酸塩-アルミン酸塩ヒドロゲルを、合成された状態で、成長したタイプ A とタイプ X のゼオライトを含有するゼオライト複合材料を生成する条件の基で、結晶化させ、次いで成長したゼオライトを適当な不活性結合剤で凝集させることを含む。この方法は本発明と共通の譲受け人により同日に出願された米国特許出願 No. 09/648,802 に詳細に記述されている。

【0044】前記複合ゼオライト吸着剤を製造する更に好ましい方法はゼオライト A 又はゼオライト X の少なくとも 1 つ及びシリカ、粘土、アルミナ又はこれらの組合せを含む不活性結合剤から成る組成物を、前記不活性結合剤と反応して少なくとも別のゼオライト A 又はゼオライト X を生成する化学試薬と、接触させることを含む。即ち、最初の組成物がゼオライト X のみを含有する場

合、反応は不活性結合剤の少なくとも一部がゼオライト A に転化するような条件の基で実施され、また最初の組成物がゼオライト A のみを含有する場合、反応は不活性結合剤の少なくとも一部がゼオライト X に転化するような条件の基で実施される。最初の物質が一つのタイプのゼオライトのみを含むことは必要ではなく、実際に出発のゼオライト物質がゼオライト A とゼオライト X の両方を含有することはしばしば生じる。更に、不活性結合剤はゼオライト A 又はゼオライト X の一つのみに転化される必要はなく、不活性結合剤はゼオライト A 及びゼオライト X の混合物に転化されてもよい。前記複合ゼオライト吸着剤を製造するこの好ましい方法の主要な利点はこの複合材料が実質的に不活性結合剤がない状態で製造できることであり、この場合、実質的に全ての複合材料がガス吸着特性を有するであろう。

【0045】本発明のガス吸着用途に使用される複合ゼオライト吸着剤におけるゼオライト X とゼオライト A の相対比率は広範囲にわたって変化してもよく、そして望ましいゼオライト X/ゼオライト A の比率は、とりわけ、この複合材料が使用される特定の用途に依存するであろう。前記ゼオライトがガス中の窒素酸化物の濃度に比べて高濃度の炭化水素を含有するガスを浄化ために使用される場合、50%又はそれよりも多くゼオライト A を含む複合材料を使用することが望ましい。逆に、ガス中の炭化水素の濃度がガス中の窒素酸化物の濃度に比べて低い場合、主にゼオライト X から成る複合材料を使用することが好ましいであろう。一般に、複合材料は複合材料中のゼオライト X とゼオライト A の合計重量に基づいて、5~95%のゼオライト X と 95~5%のゼオライト A を含有できる。好ましい態様において、複合材料は約 80~50 重量%のゼオライト X と約 20~50 重量%のゼオライト A を含有する。

【0046】大部分の吸着用途において、好ましい複合ゼオライト吸着剤は主要成分としてゼオライト X を含有し、そして少数成分としてゼオライト A を含有するため、主要成分としてゼオライト X を含む凝集物を出発原料として使用することが好ましい。ゼオライト X としては、約 1.2~約 1.5 の範囲の $S i / A l$ 原子比を有するタイプ X ゼオライトとして定義される高ケイ素タイプ X ゼオライト、1.1 以上で約 1.2 未満の範囲の $S i / A l$ 原子比を有するタイプ X ゼオライトとして定義される中間ケイ素タイプ X ゼオライト (MSX)、又は 0.9 以上で約 1.1 未満の範囲の $S i / A l$ 原子比を有するタイプ X ゼオライトとして定義される低ケイ素タイプ X ゼオライト (LSX) が一般的である。ゼオライト X における理論最小 $S i / A l$ 原子比は 1.0 であるが、ゼオライト構造中の欠陥、吸蔵アルミナ及び/又はアルミン酸塩のような不純物の存在、及び/又は測定の誤りの理由により、0.9 のように低いゼオライト X の見かけの $S i / A l$ 原子比が測定された。この結果から

して、タイプXゼオライトにおけるアルミニウムに対するケイ素の最小比率は0.9であると考えられる。本発明の好ましい態様では、凝集物は約0.9以上で約1.2未満の範囲のSi/Al原子比を有するゼオライトX、即ち、MSX及びLSXの組合せを含有し、また更に好ましい態様では、凝集物は実質的にLSXのみを含有し、また凝集物は実質的にゼオライトナトリウムLSX(NaLSX)又はゼオライトナトリウム・カリウムLSX(Na, KLSX)から構成できる。上述のように、凝集物は少量成分として更にゼオライトAを含有してもよい。

【0047】経済的な理由のために、ゼオライトXは一般に中和陽イオンとしてナトリウムイオンのみを含有するヒドロゲルから合成され、その結果、結晶化生成物は交換できる陽イオンとしてナトリウムイオンのみを有するであろう。しかしながら、いくつかの製造方法は結晶化工程において水酸化ナトリウムと水酸化カリウムの混合物を使用することが必要であり、この場合には結晶化生成物は交換できる陽イオンとしてナトリウムイオンとカリウムイオンの両方を有するであろう。これはLSXを製造する場合にしばしば生じる事例である。LSXがナトリウムイオンのみを含有するヒドロゲルから製造される場合、得られる生成物はかなりの量のゼオライトA不純物を有することが判明した。逆に、ヒドロゲルがナトリウムとカリウムの両方のイオンを含有する場合には、ゼオライトAの生成を防止することは容易である。いずれにしても、交換できる陽イオンがナトリウムイオンとカリウムイオンの組合せを含む場合、二価の陽イオン交換(下記に示す)を準備するためにカリウムイオンをナトリウムイオンに転化することが望ましい。これは、例えば、前記ゼオライト複合材料を水酸化ナトリウムの水溶液に高温で接触させることにより達成できる。

【0048】ここで使用される用語の“不活性結合剤”はシリカ、粘土、アルミナ又はゼオライト物質の凝集に使用されるのに適したものの組合せから構成される結合剤を意味し、またこれはほとんど又は全くガス吸着能力を示さない。この不活性結合剤は非結晶、部分的に結晶、又は結晶であってもよい。シリカの適当な原料は水ガラス、シリカゾル、エーロジル(aerosils)(ヒュームドシリカ)シリカゲル及び沈降シリカを含む。ゼオライト複合材料の製造に有益なアルミナの原料は水和水酸化アルミニウム、プソイド・ペーマイト、アルミナ三水合物、等を含む。適当な粘土は生カオリン、焼成カオリン、メタカオリン、等、及びカオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイト、等のようなカンダイト(kandites)を含む。シリカ及びアルミナの組合せを含む不活性結合剤、例えば、シリカ・アルミナのような二成分系組成物も本発明に使用できる。

【0049】不活性結合剤をゼオライトに転化する反応はゼオライトAに対するゼオライトXの所望の比率を有

するゼオライト複合材料を生じるように調節される。好ましい態様において、これは実質的に純粋なゼオライトXを含有する凝集物を出発原料として使用し、そして実質的に不活性結合剤の全てをゼオライトAに転化することにより達成される。この場合、前記不活性結合剤はゼオライトAに対するゼオライトXの所望の比率を有する複合生成物が生じるような濃度で凝集物中に存在する。前記凝集物が所望のゼオライトX/ゼオライトAの比率を生じる量よりも多い量の不活性結合剤を含有する場合には、不活性結合剤転化反応はゼオライトAに転化される不活性結合剤の量を制限することにより所望の複合材料を製造するように制御できる。上述したように、生成物中のゼオライトAに対するゼオライトXの比率はゼオライトX-ゼオライトAの複合材料から出発し、及び/又は前記不活性結合剤をゼオライトA及びゼオライトXに転化し、又はゼオライトA含有凝集物を出発原料として使用し、及び前記不活性結合剤をゼオライトX又はゼオライトXとゼオライトAの両方に転化することにより制御できる。

【0050】ゼオライト-形成反応に使用される化学試薬は出発原料として使用される不活性結合剤に依存する。不活性結合剤がシリカの場合、前記試薬は望ましくは水溶性アルミン酸塩であり、好ましくはアルミン酸ナトリウムと水酸化ナトリウム又は水酸化ナトリウムと水酸化カリウムとの両方の混合物である。前記水溶性アルミン酸塩は、例えば、水和水酸化アルミニウムを水酸化ナトリウムの水溶液と反応させることにより調製される。不活性結合剤が粘土の場合、これはシリカとアルミナを含有し、前記化学試薬は水酸化ナトリウムの水溶液又は水酸化ナトリウム・水酸化カリウム混合物の水溶液であってもよい。不活性結合剤がアルミナの場合、所望の試薬はケイ酸ナトリウムと水酸化ナトリウムの混合物又は水酸化ナトリウム・水酸化カリウム混合物であってもよい。化学試薬に対する不活性結合剤の比率は広範囲に変動可能であり、またゼオライト合成に精通する人は転化反応に最適な比率を容易に決定できる。

【0051】上述のように、本発明に使用される複合ゼオライトA-ゼオライトX吸着剤は本発明のガス浄化の用途に使用するために少なくとも部分的に、そして好ましくは実質的に完全に二価の陽イオンと交換される。通常は、前記複合材料は実質的に完全に二価の陽イオンと交換されることが好ましいが、場合によっては、前記複合材料を部分的に交換して、ゼオライトA及びゼオライトXの交換できる陽イオンがナトリウム又はナトリウムとカリウムの両方のタイプA及びタイプXのゼオライト結晶単位を二価の陽イオンに加えて含有することも好ましい。前記ゼオライト複合材料がこの上に交換できる二価の陽イオンはカルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛、銅、カドミウム、コバルト、マンガン、鉄、ニッケル又はこれらの混合物を含む。好ま

しい二価の陽イオンは第 2 A 族イオンであり、特にカルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、及びバリウムである。最も好ましい二価の陽イオンはカルシウムである。

【0052】粘土及びアルミナもゼオライト複合材料の製造に用いるのにかなり重要であるが、シリカが不活性結合剤であり、そしてシリカがゼオライト A に転化される凝集ゼオライト X から複合ゼオライト吸着剤を製造する場合について、本発明は詳細に記述されるであろう。

【0053】凝集したゼオライトを実質的に結合剤のない複合ゼオライトに転化する好ましい方法は DE-A 2 016838 及び米国特許 No. 4,913,850、No. 5,075,084 及び No. 5,962,358 に記述されており、これらの全ての開示は参考用に組入れられる。この方法によれば、交換できる陽イオンとして、ナトリウム又はナトリウムとカリウムのイオンを含有するゼオライト X はシリカ結合剤で凝集する。この凝集物は次いでシリカ結合剤の一部又は全てをゼオライトナトリウム A 又はゼオライトナトリウム・カリウム A に転化するのに十分な時間、アルミン酸ナトリウム及び水酸化ナトリウム又は水酸化ナトリウムと水酸化カリウムの混合物の水溶液で処理される。この転化された凝集物は次いで陽イオン交換方法を実施されて、複合ゼオライトの交換できる陽イオンの一部又は全部が二価の陽イオンに転化される。しかしながら、上述したように、複合材料の交換できる陽イオンの一部がカリウムイオンである場合には、二価の陽イオン交換の前に、これらをナトリウムイオンに転化することが望ましい。二価の陽イオン交換された生成物は次いで、例えば、これを高温に加熱することにより活性化される。

【0054】複合ゼオライト吸着剤を製造する好ましい方法を更に詳細に検討すると、所望のゼオライト X、例えばゼオライトナトリウム X、は均一な混合物を形成するために先ずシリカ結合剤と十分に混合される。ゼオライト X とシリカの相対比率は広範囲に変化してもよく、また使用される実際の比率は、上述のように、最終製品に望まれるゼオライト A の量により決定されるであろう。

【0055】次に混合物は適当な方法、例えば、押出し及びペレット化の方法、又はビーズ形成の方法により凝集される。凝集の方法は所望の粒径を有する“生の”凝集物を生成するような条件下で実施される。一般に、凝集した粒子の平均寸法は好ましくは約 0.2 ～ 約 1.5 mm の範囲、より好ましくは約 0.5 ～ 約 5 mm の範囲である。前記生の凝集物はアルミン酸溶液と直接接触して複合材料中のシリカをゼオライト A に転化できるか、又は前記生凝集物を約 400 ～ 約 700 °C の範囲の温度で所望の硬化を実施するのに十分な時間加熱し、次いでアルミン酸溶液で処理することにより硬化できる。

【0056】前記凝集物中のシリカのゼオライト A への

転化は前記凝集物をアルミン酸ナトリウムのような水性アルカリアルミン酸塩溶液と反応させることにより実施される。このアルミン酸塩溶液は、例えば、アルミナ水和物を水酸化ナトリウム溶液中に、好ましくは沸点のような高温で溶解して、濃縮物を形成し、そしてこの濃縮物を十分な水で希釈して所望の反応溶液を形成することにより調製できる。前記凝集物粒子とアルミン酸塩溶液との間の反応は好ましくは前記アルミン酸塩と前記粒子との間に連続した密接な接触を提供できる条件の基で実施される。好ましい方法において、アルミン酸ナトリウム水溶液は周囲温度で数時間、粒状の凝集物を通じて循環され、その後、反応混合物は、ゼオライト A へのシリカの所望の転化率が達成されるまで、好ましくは約 70 ～ 約 90 °C の範囲の温度に、好ましくは数時間実施される段階的な方法で加熱される。一般に、少なくとも 90 重量%、好ましくは実質的に全てのシリカ結合剤をゼオライト A に転化して、最高の吸着効率を生じる生成物を製造することが望ましい。ゼオライト A へのシリカの望ましい転化率が得られる場合、混合されたゼオライトは水で洗浄され、そして乾燥される。

【0057】ゼオライト製造方法の最終工程は二価の陽イオン交換である。二価の陽イオンは上述したいかなるものでもよいが、カルシウムイオンは空気のようなガスから窒素酸化物及び炭化水素を分離するのに特に有効であるゼオライト複合材料を製造するため、カルシウムが好ましい陽イオンである。

【0058】二価の陽イオン・交換は前記複合材料を Ca(OH)₂、Mg(OH)₂、等のような塩基、及び CaCl₂、MgCl₂、等のような塩を含む二価の陽イオン源に、例えば、約 25 ～ 約 200 °C の範囲の温度で接触させることにより実施できる。好ましくは、前記複合材料はカルシウムイオンと部分的又は完全に交換される。前記イオン交換工程は、例えば、前記複合材料の粒子を所望のイオンの水性塩基又は塩溶液と接触させ、これにより初めに前記粒子上にあるナトリウム又はナトリウムとカリウムのイオンを少なくとも部分的に前記選択された交換イオンと置換する、周知の方法により実施できる。前記二価の陽イオン交換はゼオライト A の交換できる陽イオンの少なくとも一部、好ましくは約 50 ～ 約 100 当量%及びゼオライト X の交換できる陽イオンの少なくとも一部、好ましくは約 50 ～ 約 100 当量%が二価の陽イオンである生成物の製造を可能にする条件下で一般に実施される。

【0059】二価の陽イオン交換の後に、前記複合材料は一般に洗浄され、乾燥され、そして好ましくはこれを空気又は窒素のような乾燥ガスを使用して約 200 ～ 約 800 °C の範囲の温度で、好ましくは約 300 ～ 約 700 °C の範囲の温度で加熱することにより活性化される。

【0060】前記窒素酸化物及び低分子量炭化水素・選択性のゼオライトは、吸着性ガスの浄化又はガス分離の

ような種々の工業的用途に使用できる。本発明の生成物が良好に適用される吸着の用途は極低温蒸留塔のような空気分離装置中に空気を導入する前に、温度変動吸着

(TSA)又は圧力変動吸着(PSA)による空気の浄化である。本発明のゼオライトはこれらの優れた吸着特性のため、このような方法に特に適している。本発明のゼオライトは優れた熱安定性を有するため、TSA方法に特に適している。

【0061】空気PPU装置において、前記窒素酸化物及び炭化水素-選択性のゼオライトは単一層として使用されてもよく、又は他の吸着剤と組合せて使用されてもよい。好ましい用途において、ゼオライトは下流層として、例えば、活性アルミナ、シリカゲル、等のような水選択性層及びゼオライトNaX、等のような二酸化炭素選択性層の下流として使用される。水蒸気は大多数の一般的な吸着剤により強く吸着されるため、前記水選択性層を前記PPU装置の空気供給入口端に配置することが望ましい。同様に、二酸化炭素は多くの吸着剤により強く吸着されるため、二酸化炭素選択性層を前記窒素酸化物選択性で炭化水素選択性のゼオライトの上流に配置することが望ましく、最も好ましくは二酸化炭素選択性層を前記水選択性層と前記窒素酸化物-及び炭化水素選択性のゼオライト層との間に配置することである。

【0062】PSA及びTSA方法は一般に周期的であり、少なくとも1つの吸着工程と吸着剤再生工程を含む。TSA方法においては、吸着工程は一般に約5〜約50℃の範囲の温度で実施され、また吸着剤再生工程は一般に約100〜約250℃の範囲の温度で実施される。

【0063】従来の装置を利用して合成及びガス分離の方法を十分に自動化して効率的に連続運転できるように監視し、そして自動制御することは本発明の範囲内にあることが理解されるであろう。

【0064】本発明は特に示さない限り、部、パーセント及び比率はモル基準に基づく以下の実施例により更に説明される。

【0065】

【実施例】実施例1

G. H. Kuhlの英国特許1, 580, 928に記載された

方法に従い、1.0のSi/Al原子比を用いて低ケイ素X(LSX)を合成する。得られた生成物は交換できる陽イオンとしてナトリウム及びカリウムイオンを有するLSXゼオライトであり、これは次いでゼオライトのグラム当たり20ミリリットルの1.0NのNaClを用いて4回の静的交換を80℃で実施することによりナトリウムLSXに転化される。それぞれの交換の後に、このサンプルをNaOH水溶液(0.01N)で洗浄する。生じたナトリウムLSX粉末を粒状化し、そしてHelize等の米国特許3, 773, 690の実施例2及び5に記載された一般的方法に基づいてカルシウム交換する。得られた生成物はビーズ形状を示し、約80重量%のNaLSXと不活性結合剤としての20重量%のSiO₂から構成される。前記ビーズをアルミン酸ナトリウムのアルカリ水溶液で処理することにより前記SiO₂結合剤をナトリウムゼオライトAに転化する。得られた生成物は結合剤のないNaLSX-NaAゼオライト複合材料であり、これをガラス分離管中で塩化カルシウム溶液で処理することによりカルシウム交換する。乾燥及び活性化した生成物を分析すると、約97%のイオン交換容量を示し、そして約60重量%のCaLSXと40重量%のCaAの組成を有することが推測される。

【0066】実施例2

この実施例は代表的なベンチスケールのTSA PPU装置に基づく本発明の方法を実施例1で準備された本発明の結合剤のない複合ゼオライト吸着剤を用いて試験することを示す。表に載せられた炭化水素は表に示された濃度で試験空気供給流中に存在するものと仮定する。これらの炭化水素は一連の空気品質調査の結果に基づいて選ばれる。炭化水素の濃度は15%高められた空気品質調査の最大観察値に基準した。全ての上記化合物の下方検出限度はFTIR分析により設定された。吸着温度、供給ガス圧及び表面速度はそれぞれ15℃、85.6 p s i a及び0.59フィート/秒であると推定される。このTSAPPU試験で得られた結果も表1に報告される。全ての事例において、前記TSAPPU生成物中のCO₂濃度は約0.85 p p mであると推定される。

【0067】

【表1】

供給原料中の 不純物 (濃度 ppm)	検出の限界 ppm	%除去		
		UOP NaX	BOC NaLSX	実施例 1 吸着剤
水 (飽和の)	1	85	100	100
CO ₂ (460)	0.001	85	100	100
N ₂ O (0.35-0.41)	0.005	29	38	100
C ₂ H ₂ (0.46-0.55)	0.007	80	85	100
C ₂ H ₄ (1.60-1.85)	0.01	29	34	100
C ₂ H ₆ (1.60)	0.01	8	8	100
C ₃ H ₆ (0.65-0.90)	0.01	85	90	100
C ₃ H ₈ (1.7-1.8)	0.05	34	35	100
n-C ₄ H ₁₀ (1.85-2.10)	0.02	80	85	100

【0068】市販の吸着剤製品のUOP NaXゼオライト (等級APGS II) は不純物を十分に除去することを期待できない。BOC NaLSX吸着剤はCO₂ 及びH₂Oを十分に除去することを示すが、ガス流中の他の不純物を十分に除去することは期待できない。また上記表は実施例1の結合剤のない複合ゼオライトはN₂O及び存在する全ての炭化水素を含むガス流中の実質的

に全ての微量不純物を除去できることを示す。

【0069】本発明は特定の装置配置及び特定の実験に関して記述されてきたが、これらの特徴は本発明の単なる例示であり、また変形例も熟考されるべきである。本発明の範囲は添付の特許請求の範囲の広さによってのみ限定される。

.....
フロントページの続き

(72)発明者 アデオラ・エフ・オジョ
アメリカ合衆国ニュージャージー州07076,
スコッチ・プレインズ, ティスベリー・コ
ート 28
(72)発明者 フランク・アール・フィッチ
アメリカ合衆国ニュージャージー州07921,
ベドミンスター, エッジウッド・ロード
58
(72)発明者 マルティン・ビュロウ
アメリカ合衆国ニュージャージー州07920,
バスキング・リッチ, ジェイムスタウン・
ロード 54

Fターム(参考) 4D012 BA02
4G066 AA13D AA15D AA17D AA20A
AA22A AA26D AA27D AA30D
AA62B AA63A CA28 CA43
CA51 DA03 FA21 FA34 FA37
4G073 BA04 BA05 BA10 BA11 BA12
BA13 BA32 BA36 BA40 BA44
BA48 BA52 BA53 BA57 CZ02
CZ04 CZ51 CZ63 DZ02 DZ03
FB01 FB02 FB11 FB24 FB26
FB36 FC25 FC27 FD08 FD28
GA01 UA06